

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-007906

(43)Date of publication of application : 13.01.1998

(51)Int.Cl. C08L 79/08
C09D179/08
G02F 1/1337

(21)Application number : 08-181139

(71)Applicant : CHISSO CORP

(22)Date of filing : 21.06.1996

(72)Inventor : SHIMIZU ITSUO
KATO HARUO
MURATA SHIZUO

(54) VARNISH BASED ON POLYAMIDE ACID, LIQUID CRYSTAL ALIGNED FILM PREPARED USING SAID VARNISH, AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE USING SAID ALIGNED FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a novel varnish based on a polyamide acid which can provide a film having excellent electric characteristics, no significant coloring, and excellent transparency by condensing a tetracarboxylic acid dianhydride with a particular diamine. SOLUTION: This varnish comprises: a polyamide acid obtd. by condensing a tetracarboxylic acid dianhydride with a diamine; a partially imidated polyamide acid; and a polyimide, wherein the diamine is composed mainly of bis(aminomethyl)-bicyclo[2.2.1]heptane represented by the formula. The tetracarboxylic acid dianhydride is pref. an aromatic tetracarboxylic acid dianhydride. Another pref. tetracarboxylic acid dianhydride is an aliph. tetracarboxylic acid dianhydride (including an alicyclic tetracarboxylic acid dianhydride). Still another pref. tetracarboxylic acid dianhydride is a siloxane tetracarboxylic acid dianhydride. A liq. crystal aligned film prepd. using the above varnish is still pref.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

VARNISH BASED ON POLYAMIDE ACID, LIQUID CRYSTAL ALIGNED FILM PREPARED USING SAID VARNISH, AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE USING SAID ALIGNED FILM

Patent Number: JP10007906
Publication date: 1998-01-13
Inventor(s): SHIMIZU ITSUO; KATO HARUO; MURATA SHIZUO
Applicant(s):: CHISSO CORP
Requested Patent: ☐ JP10007906
Application Number: JP19960181139 19960621
Priority Number(s):
IPC Classification: C08L79/08 ; C09D179/08 ; G02F1/1337
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a novel varnish based on a polyamide acid which can provide a film having excellent electric characteristics, no significant coloring, and excellent transparency by condensing a tetracarboxylic acid dianhydride with a particular diamine.

SOLUTION: This varnish comprises: a polyamide acid obtd. by condensing a tetracarboxylic acid dianhydride with a diamine; a partially imidated polyamide acid; and a polyimide, wherein the diamine is composed mainly of bis(aminomethyl)-bicyclo[2,2,1]heptane represented by the formula. The tetracarboxylic acid dianhydride is pref. an aromatic tetracarboxylic acid dianhydride. Another pref. tetracarboxylic acid dianhydride is an aliph. tetracarboxylic acid dianhydride (including an alicyclic tetracarboxylic acid dianhydride). Still another pref. tetracarboxylic acid dianhydride is a siloxane tetracarboxylic acid dianhydride. A liq. crystal aligned film prep'd. using the above varnish is still pref.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-7906

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月13日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 79/08	LRD		C 0 8 L 79/08	LRD
C 0 9 D 179/08	PLW		C 0 9 D 179/08	PLW
G 0 2 F 1/1337	5 2 5		G 0 2 F 1/1337	5 2 5

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平8-181139

(22) 出願日 平成8年(1996) 6月21日

(71) 出願人 000002071

チッソ株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号

(72) 発明者 清水 五男雄

千葉県市原市辰巳台東3丁目37番地の2

(72) 発明者 加藤 春雄

千葉県市原市山田橋628-1

(72) 発明者 村田 鎮男

千葉県市原市椎津545-9

(74) 代理人 弁理士 野中 克彦

(54) 【発明の名称】 ポリアミド酸系ワニス、このワニスを用いて作られた液晶配向膜、およびこの配向膜を用いた液晶表示素子

(57) 【要約】

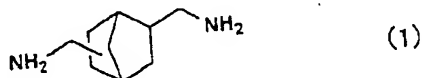
【課題】 本発明は、電気特性に優れ、着色が少なく、透明性に優れたポリイミド膜の得られる新規なポリアミド酸系ワニス、このワニスを用いて作られた液晶配向膜、およびこの配向膜を用いた液晶表示素子を提供するものである。

【解決手段】 本発明の骨子はポリイミドあるいはポリイミド前駆体であるポリアミド酸のジアミン成分として、ビス(アミノメチル)-ビスクロ[2,2,1]ヘプタンを用いることにある。このようなジアミンを用いたポリアミド酸、ポリイミド、あるいは部分的にイミド化したポリアミド酸ポリマーを含有するワニスを用いることにより、電気特性に優れ、着色が少なく、透明性に優れたポリイミド膜を得る出来る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 テトラカルボン酸二無水物とジアミンとを縮合させて得られるポリアミド酸、部分的にイミド化したポリアミド酸、及びポリイミドを含有するワニスであって、ジアミンが一般式(1)で表されるビス(アミノメチル)-ビシクロ[2.2.1]ヘプタンを主成分とするジアミンであることを特徴とするワニス。

【化1】



【請求項2】 テトラカルボン酸二無水物が芳香族系テトラカルボン酸二無水物である請求項1に記載のワニス。

【請求項3】 テトラカルボン酸二無水物が脂肪族(脂環式も含む)系テトラカルボン酸二無水物である請求項1に記載のワニス。

【請求項4】 テトラカルボン酸二無水物がシロキサン系テトラカルボン酸二無水物である請求項1に記載のワニス。

【請求項5】 請求項1ないし4のいずれかに記載のワニスをを用いて作成した液晶配向膜。

【請求項6】 請求項5記載の液晶配向膜を有する液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、液晶配向膜、カラーフィルター基材等に好適な新規なポリイミド、このポリイミドの前駆体であるポリアミド酸、及び部分的にイミド化したポリアミド酸を含有するワニス、このワニスをを用いて作成した液晶配向膜、及びこの液晶配向膜を有する液晶表示素子に関するものである。

【0002】

【背景技術】液晶表示装置は、低電圧駆動、低消費電圧、薄型構造、軽量等の特徴を有し、多くの分野で使用されている。近年では、各画素ごとに能動素子を付加したアクティブマトリックス型表示装置が開発され、能動素子としてはMIM(金属-絶縁相-金属)素子、TFT(電界効果型薄膜トランジスタ)素子等が用いられるようになってきた。これらの表示装置に共通する問題として、同一画面を長時間表示した後に他の画面に移ると、前の画面が残像として残る現象があり、高品位の液晶表示装置を得るためには、この残像現象を解消する事が重要である。特に、TFT素子においては、素子の特性上、印加電圧のDC成分を除去することが出来ないで、単純マトリックス型の表示装置よりも残像が目立ち易く、問題となっている。又、TFT素子では、画面のちらつきを防止するために高い電圧保持率が要求される。液晶表示素子の配向膜材料としては、現在その殆どがポリイミド系のポリマーが用いられている。その代表

的なポリマーとしては、特開昭51-65960に記載が見られるイミド結合により構成されるポリイミド、アミド結合とイミド結合により構成されるポリアミドイミド、およびエステル結合とイミド結合により構成されるポリエステルイミドが例示できる。これらのポリマー内、ジアミン成分に芳香族系ジアミンを用いたポリイミド配向膜は、電圧保持率が小さく、残留電荷が大きという欠点を有する。さらに、ポリイミド膜を液晶配向膜として使用する場合、通常ポリイミド膜の表面をラビングする配向処理を行うが、テトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物との組み合わせによっては、配向処理時に基板からポリイミド膜が剥がれてしまうという問題がある。また、ポリイミドには配向膜以外に保護膜、絶縁膜、カラーフィルター基材等の用途がある。これらの用途では、無着色のポリイミドが好まれるが、一般にポリイミドは黄色に着色しやすいという問題があった。

【0003】

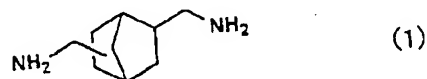
【発明が解決しようとする課題】本発明の第1の目的は、電圧保持率が高く、かつ残留電荷の小さな液晶表示素子を与える配向膜を提供することであり、本発明の他の目的は着色の少ないポリイミドを提供する事である。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明らは上記の目的を達成するため鋭意研究を重ねた結果、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとを縮合させてポリイミドを製造するに際し、ジアミンとして一般式(1)で表されるビス(アミノメチル)-ビシクロ[2.2.1]ヘプタンを主成分とするジアミンを用いることにより所期の目的が達せられることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0005】

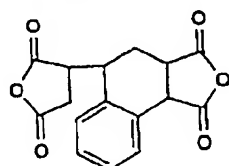
【化2】



【0006】本発明では、ポリイミドの原料に用いるテトラカルボン酸二無水物には格別の制限はなく、従来公知の各種のポリアミドの製造に使用される、芳香族系テトラカルボン酸二無水物、脂肪族系テトラカルボン酸二無水物、脂環式テトラカルボン酸二無水物、骨格構造中に脂環式構造と芳香族構造とを有するテトラカルボン酸二無水物、骨格構造中に脂肪族構造と脂環式構造とを有するテトラカルボン酸二無水物、骨格構造中に芳香族構造と脂肪族構造とを有するテトラカルボン酸二無水物等がいずれも使用出来る。また、これらのテトラカルボン酸二無水物は、ハロゲン、低級アルキル基、低級アルコキシ基、水酸基等の置換基を有するものであってもよく、環構造は複素環であっても良い。さらに、これらの酸二無水物は、単一の化合物を使用してもよく、複数の化合物を併用する事もできる。テトラカルボン酸二無水

物として下記の化合物を例示する。

【0007】ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタリンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタリンテトラカルボン酸二無水物、シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロペ



【0009】本願発明において、ビス(アミノメチル)-ビシクロ[2.2.1]ヘプタンを主成分とするジアミンとは、ジアミンがビス(アミノメチル)-ビシクロ[2.2.1]ヘプタンのみからなる場合、及びビス(アミノメチル)-ビシクロ[2.2.1]ヘプタンと他のジアミンとを併用する場合を意味する。本願発明でジアミンの主成分として用いる、一般式(1)で表されるビス(アミノメチル)-ビシクロ[2.2.1]ヘプタンジアミンを具体的に示せば、2, 5-ビス(アミノメチル)-ビシクロ[2.2.1]ヘプタン、2, 6-ビス(アミノメチル)-ビシクロ[2.2.1]ヘプタン、2, 3-ビス(アミノメチル)-ビシクロ[2.2.1]ヘプタン、である。これらのジアミンは、それぞれ単独で使うことができるが、混合物として使用することもできる。本発明では、本発明の効果を損なわない限りにおいて、上記のビス(アミノメチル)-ビシクロ[2.2.1]ヘプタンに他のジアミンの1種以上を併用することができる。そのような他のジアミンの例を以下に記載するが、これに限定されるものではない。

【0010】エチレンジアミン

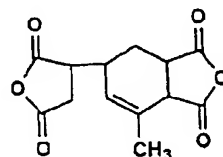
プロピレンジアミン

1, 1-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]シクロヘキサン、1, 1-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]-4-メチルシクロヘキサン、1, 1-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]-4-エチルシクロヘキサン、1, 1-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]-4-nプロピルシクロヘキサン、1, 1-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]-4-nブチルシクロヘキサン、1, 1-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]-4-nペンチルシクロヘキサン、1, 1-ビス

ンタンテトラカルボン酸二無水物、シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、シクロオクタンテトラカルボン酸二無水物、ビシクロオクタンテトラカルボン酸二無水物、ビシクロ[2.2.2]-オクト-7-エン2, 3, 5, 6-二無水物、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、3, 5, 6-トリカルボキシノルボルナン-2-酢酸二無水物、テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物。さらに、下記のような複合環系のテトラカルボン酸二無水物、及びシロキサン構造を有するテトラカルボン酸二無水物を使用することができる。

【0008】

【化3】



[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]-4-nヘキシルシクロヘキサン、1, 1-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]-4-nヘプチルシクロヘキサン、1, 1-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]-4-nオクチルシクロヘキサン、

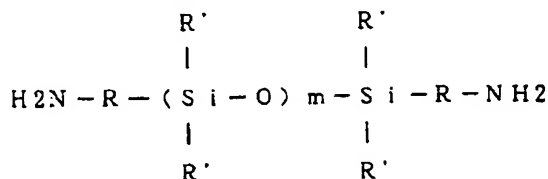
【0011】2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ペンタン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘプタン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]オクタン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ノナン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]デカン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ドデカン、1, 1-ビス[4-(4-アミノベンジル)フェニル]シクロヘキサン、1, 1-ビス[4-(4-アミノベンジル)フェニル]-4-メチルシクロヘキサン、1, 1-ビス[4-(4-アミノベンジル)フェニル]-4-エチルシクロヘキサン、1, 1-ビス[4-(4-アミノベンジル)フェニル]-4-nプロピルシクロヘキサン、1, 1-ビス[4-(4-アミノベンジル)フェニル]-4-nブチルシクロヘキサン、1, 1-ビス[4-(4-アミノベンジル)フェニル]-4-nペンチルシクロヘキサン、1, 1-ビス[4-(4-アミノベンジル)フェニル]-4-nヘキシルシクロヘキサン、1, 1-ビス[4-(4-アミノベンジル)フェニル]-4-nヘプチルシクロヘキサン、1, 1-ビス[4-(4-アミノベンジル)フェニル]-4-nオクチルシクロヘキサン、

【0012】1, 1-ビス[4-(4-アミノベンジル)フェニル]メタン、4, 4'-ジアミノフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタ4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジ(メタ-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、4, 4'- (パラ-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、オルト-フェニレンジアミン、メタ-フェニレンジアミン、パラ-フェニレンジアミン、ベンジジン、2, 2'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノジフェニル-2, 2-プロパン、1, 5-ジアミノナフタレン、1, 8-ジアミノナフタレン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフ

エノキシ)フェニル]ヘキサメチルプロパン、
【0013】1, 4-ジアミノシクロヘキサン、1, 4-ジアミノジシクロヘキサン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルプロパン、2, 3-ジアミノビスシクロ[2. 2. 1]ヘプタン、2, 5-ジアミノビスシクロ[2. 2. 1]ヘプタン、2, 6-ジアミノビスシクロ[2. 2. 1]ヘプタン、2, 7-ジアミノビスシクロ[2. 2. 1]ヘプタン、さらに、下記の一般式で示される様なシロキサン系ジアミンを例示する。

【0014】

【化4】



【0015】(式中、Rはフェニレン基またはアルキレン基を表し、R'はアルキル基またはアルコキシ基を表し、mは正の整数を表す。)

また、ポリマーと基板との接着性を向上させる目的で、パラアミノフェニルトリメトキシシラン等のシロキサン系モノアミンを併用する事も可能である。

【0016】上記のテトラカルボン酸二無水物、ビス(アミノメチル)-ビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン、及び必要に応じて他のジアミンを、非プロトン性極性溶媒中で縮合反応させてポリイミド前駆体を得る。そのような溶剤として、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルイミダゾリジノン、N-メチルカプロラクタム、

N-メチルプロピオンアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、γ-ブチラクトン、を例示することができる。全テトラカルボン酸二無水物と全ジアミンとの使用割合は、酸とアミンがほぼ当量となるようにすることが好ましいが、数%以下であれば酸を過剰に使用することもできる。重合反応は、通常ポリイミド前駆体の製造に利用される条件に準じて行えば良く、反応温度を60℃以下好ましくは30℃に制御しながら、1~10時間反応させる。このようにして得られたポリイミド前駆体溶液は、ポリアミド酸を主成分とし、これにポリイミド、および部分的にイミド化したポリアミド酸を含有する。

【0017】本発明においては、上記のポリイミド前駆体溶液に前記の各種の溶剤を適宜添加して粘度を調節することにより、本発明のワニスとして使用することができる。また、ガラス基板への塗布性を改良する目的で、ブチルセロソルブ、エチルカルビトール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、テトラエチレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコー

ルモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル

3-メトキシ、3-メチルブタノール

シクロヘキサノン ブチロラクトン

乳酸エチル、乳酸ブチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジブチル

シクロヘキサノン

等の溶剤を添加することができる。

【0018】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げて本発明を説明する。

セルの作成：ITO電極付基板に、スピナー(1000rpmにて10秒間回転)を用いてワニスを塗布し、80℃にて5分間乾燥した後、200℃にて90分間焼成した。ワニス塗布面をラビング装置にてラビングして配向処理し、塗膜面を内側にしてギャップ7μmのアンチパラレルセルを作成した。このセルに液晶(TFT用液晶：FB-01：チッソ(株)製)を注入し、注入口を封止した後、120℃で50分間アイソトロピック処理し、室温まで放冷した。

配向性の評価：上記のようにして作成したセルを基板の上下に偏光板を配して、目視にて配向性を観察した。

【0019】電気特性の評価：

(1) 残留電荷：液晶セルに25mV、1KHzの交流を印加し、これに周波数0.0036Hzの直流の三角波(以下、単にDC電圧と呼ぶ)を重ねさせ、DC電圧を-10Vから+10Vの範囲で掃引し、セルの電気容量の変化測定する。掃引の行きと帰りで生じるセルの電気容量のヒステリシスの幅(電圧差)を残留電荷とした。その具体的な算出方法は図1に示し、計算は次式に

よって算出した。

$$\text{残留電荷} = (|\alpha 1 - \alpha 2| + |\alpha 3 - \alpha 4|) / 2$$

(2) 電圧保持率：図2に示した回路で測定した。パルス幅69 μ s、周波数60Hz、波高 \pm 4.5Vの矩形波(Vs)のゲート信号をソース電極に印加し、発生するドレイン電圧の変化をオシロスコープで読み取る。ソースに正の信号が印加された後に負の矩形波が印可されるまでの間、ドレイン電圧(Vd)は正の値を示し、負の信号が印加された時点で負の値に反転する。セルの電圧保持率が100%であれば、Vdは図3に点線で示したように一定の値を保つが、電圧保持率が小さい場合には実線で示したように徐々に減少する。測定したVdの積分値(=斜線部分)と電圧が全く減少しない場合の積分値との相対値(%)を電圧保持率として表示した。

着色：分光光度計を用い、セル厚10mmで、ポリマー濃度16重量%のワニス2の可視領域の透過率を測定し、400nmにおける透過率(%)の値を表1に示した。

【0020】実施例1

1) 母液1の製造

セバブルフラスコ内、窒素雰囲気下で、2, 5(2, 6)-ビス(アミノメチル-ピシクロ[2.2.1]ヘプタン2.0159gのN-メチルピロリドン(NMP)26.250g溶液に、ピロメリット酸2.8990gを加え、室温で8時間攪拌した後、パラミノフェニルトリメトキシシラン0.0850gを添加し、さらに室温で2時間反応させて、ポリマー含量16重量%の母液1を得た。GPCによれば、こうして得られた母液1のポリマーの重量平均分子量は約6.3万であった。

2) ワニス1の調合

母液1の0.938gにNMP1.563g及びBC2.500gを加えて、下記の組成のワニス1を調合した。

ポリマー濃度	3.0%
NMP	47.0%
ブチルセロソルブ	50.0%

3) 試験結果

このワニス1を用いて作成したセルでは、液晶は均一に配向している事が確認された。このセルの残留電荷及び電圧保持率の試験結果を表1に示す。

【0021】実施例2

1) 母液2の製造

セバブルフラスコ内、窒素雰囲気下で、2, 5(2, 6)-ビス(アミノメチル-ピシクロ[2.2.1]ヘプタン3.4065gのNMP42.000g溶液に、ブタンテトラカルボン酸二無水物4.4498gを加え、室温で8時間攪拌して反応させた後、パラミノフェニルトリメトキシシラン0.1437gを添加し、さらに室温で2時間反応させて、ポリマー含量16%の母液2を得た。GPCによれば、こうして得られた母液2

のポリマーの重量平均分子量は約6.9万であった。

2) ワニス2の調合

母液2にNMP及びBCを加えて、下記の組成のワニス2を調合した。

ポリマー濃度	3.0%
NMP	47.0%
ブチルセロソルブ	50.0%

3) 試験結果

このワニス2を用いて作成したセルでは、液晶は均一に配向している事が確認された。このセルの残留電荷及び電圧保持率の試験結果を表1に示す。

【0022】実施例3

1) 母液3の製造

セバブルフラスコ内、窒素雰囲気下で、2, 5(2, 6)-ビス(アミノメチル-ピシクロ[2.2.1]ヘプタン2.2840gのNMP28.000g溶液に、シクロブタン酸二無水物2.9500gを加え、室温で8時間攪拌して反応させた後、パラミノフェニルトリメトキシシラン0.1437gを添加し、さらに室温で2時間反応させて、ポリマー含量16%の母液3を得た。GPCによれば、こうして得られた母液3のポリマーの重量平均分子量は約8.5万であった。

2) ワニス3の調合

母液3にNMP及びBCを加えて、下記の組成のワニス3を調合した。

ポリマー濃度	3.0%
NMP	47.0%
ブチルセロソルブ	50.0%

3) 試験結果

このワニス3を用いて作成したセルでは、液晶は均一に配向している事が確認された。このセルの残留電荷及び電圧保持率の試験結果を表1に示す。

【0023】比較例1

1) 母液4の製造

セバブルフラスコ内、窒素雰囲気下で、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン5.1407gのNMP42.000g溶液にピロメリット酸2.7778gを加え、室温で8時間攪拌して反応させた後、パラミノフェニルトリメトキシシランを0.0815gを添加し、さらに室温で2時間反応させて、ポリマー含量16%の母液4を得た。GPCによれば、こうして得られた母液4のポリマーの重量平均分子量は約8.9万であった。

2) ワニス4の調合

母液4にNMP及びBCを加えて、下記の組成のワニス4を調合した。

ポリマー濃度	3.0%
NMP	47.0%
ブチルセロソルブ	50.0%

3) 試験結果

このワニス4を用いて作成したセルでは、液晶は均一に配向した。このセルの残留電荷及び電圧保持率の試験結果を表1に示す。

【0024】比較例2

1) 母液5の製造

セバブルフラスコ内、窒素雰囲気下で、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン5.1858gのNMPを42.000g溶液に、ブタン酸二無水物2.6061gを加え、室温で8時間攪拌して反応させた後、パラアミノフェニルトリメトキシシランを0.0822gを添加し、さらに室温で2時間反応させて、ポリマー含量16%の母液5を得た。GPCによれば、こうして得られた母液5のポリマーの重量平均分子量は約9.8万であった。

2) ワニス5の調合

母液5にNMP及びBCを加えて、下記の組成のワニス5を調合した。

ポリマー濃度 3.0%
NMP 47.0%
ブチルセロソルブ 50.0%

3) 試験結果

このワニス5を用いて作成したセルでは、液晶は均一に配向した。このセルの残留電荷及び電圧保持率の試験結果を表1に示す。

【0025】比較例3

1) 母液6の製造

セバブルフラスコ内、窒素雰囲気下で、4, 4'-ジアミノフェニルエーテル3.7378gのNMP42.000g溶液に、ピロメリット酸4.1408gを加え、室温で8時間攪拌して反応させた後、パラアミノフェニルトリメトキシシラン0.1215gを添加し、さらに室温で2時間反応させて、ポリマー含量16%の母液6を得た。GPCによれば、こうして得られた母液6のポリマーの重量平均分子量は約10.5万であった。

2) ワニス6の調合

母液6にNMP及びBCを加えて、下記の組成のワニス6を調合した。

ポリマー濃度 3.0%
NMP 47.0%
ブチルセロソルブ 50.0%

3) 試験結果

このワニス6を用いて作成したセルでは、液晶は均一に配向した。このセルの残留電荷及び電圧保持率の試験結果を表1に示す。

【0026】比較例4

1) 母液7の製造

セバブルフラスコ内、窒素雰囲気下で、ジアミンにビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2, 5-ジアミン5.

6900gのNMP84.111g溶液に、ピロメリット酸10.0110gを加えて、室温で8時間攪拌して反応させた後、パラアミノフェニルトリメトキシシラン0.2940gを添加し、さらに室温で2時間反応させて、ポリマー含量16%の母液7を得た。こうして得られた該ワニスのGPCによる重量平均分子量は約8.5万であった。

2) ワニス7の調合

母液7にNMP及びBCを加えて、下記の組成のワニス7を調合した。

ポリマー濃度 3.0%
NMP 47.0%
ブチルセロソルブ 50.0%

3) セルの作成

実施例1と同様に基板にワニス7を塗布し、焼成した後、ラビング処理を行ったが、ラビング時にポリイミド膜が基板から剥がれたため、セルの電気特性を評価する事が出来なかった。本発明のワニスで使用するポリアミドでは、原料のジアミンの-CH₂-NH₂基の-CH₂一部分が、ラビングという外力に対して有利に作用しているものと思われる。

【0027】

【表1】

実施例 及び 比較例	電圧保持率 (%)	残留電荷 (V)	配向性	透過率 (%)
実施例1	98.1	0.02	良好	91.0
実施例2	98.2	0.02	良好	---
実施例3	98.5	0.03	良好	---
比較例1	89.2	0.20	良好	0.0
比較例2	88.0	0.17	良好	---
比較例3	80.0	0.87	良好	---
比較例4	---	---	---	---

【0028】

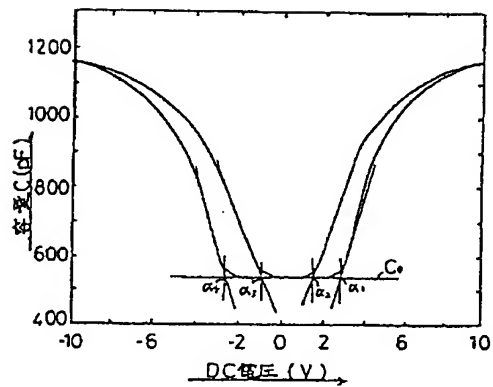
【発明の効果】本発明のワニスを用いて作成した液晶配向膜は、ポリアミドのジアミン成分にビス(アミノメチル)-ビスクロ[2.2.1]ヘプタンを用いることにより、電圧保持率が高くかつ残留電荷が非常に小さな液晶表示素子を作成することができた。これは、とりわけ電気特性の面で要求が厳しいTFT表示素子用の配向膜として好適である。また、本発明のワニスを用いるにより、無色透明なポリイミド膜が得られる。

【図面の簡単な説明】

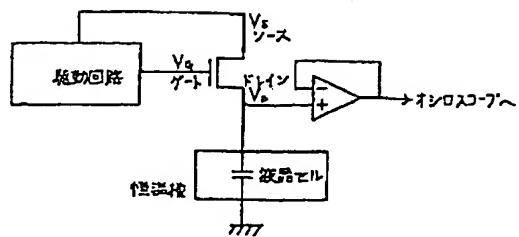
【図1】 残留電荷の測定方法を示す図。

【図2】 電圧保持率の測定方法を示す図。

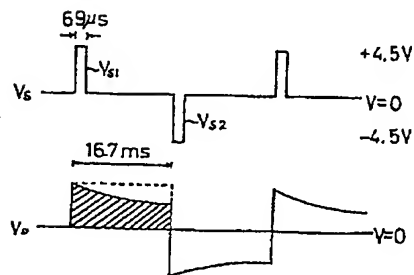
【図1】



【図2】



【図3】



【手続補正書】

【提出日】平成8年8月27日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図面の簡単な説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【図面の簡単な説明】

【図1】 残留電荷の測定方法を示す図。

【図2】 電圧保持率の測定方法を示す図。

【図3】 電圧保持率の測定方法を示す図。